

氏 名	べんど あるてにす Artenis Bendo
学 位 の 種 類	博 士 (工学)
学 位 記 番 号	富理工博甲第 177 号
学位授与年月日	令和 2 年 3 月 24 日
専 攻 名	ナノ新機能物質科学専攻
学位授与の要件	富山大学学位規則第 3 条第 3 項該当
学位論文題目	Nano-Structural Characterization and Hydrogen Effect in Precipitates of Al-Zn-Mg-(Cu) Aluminum Alloys (Al-Zn-Mg-(Cu)アルミニウム合金の析出に対するナノ 構造と水素の影響)
論文審査委員 (委員長)	西村 克彦 波多野 雄治 李 昇原 布村 紀男 松田 健二 池野 進

## 学位論文の要旨

学位論文題名：Nano-Structural Characterization and Hydrogen Effect in  
Precipitates of Al-Zn-Mg-(Cu) Aluminum Alloys  
(Al-Zn-Mg-(Cu) アルミニウム合金の析出に対するナノ構造と水素の影響)

富山大学大学院理工学教育部博士課程  
ナノ新機能物質科学専攻  
Artenis Bendo

### 論文要旨

ダイカストはアルミニウム、マグネシウム、亜鉛、銅などの溶融合金を精密な金型の中に圧入し、高精度で鋳肌の優れた鋳物を短時間にハイサイクルで生産する鋳造技術として、産業の発展とともに拡大してきた。ダイカストの鋳造条件は他の鋳造方法と比較し高圧かつ高速射出のため、金型表面には過酷な鋳造条件に耐えうる耐溶損性、耐磨耗性、耐ヒートチェック性などが要求され、金型寿命を向上させるための技術開発が進められている。近年ダイカストにおいても薄肉化や複雑形状鋳物への展開が進められている中、鋳物内部のブローホール、焼付きの発生のほか、鋳物表面のふくれや湯じわ、湯境などの欠陥や、金型表面の焼付きの課題の対策として金型温度を上げることが有効であることはよく知られている。一方、金型温度を上昇させることは、金型の焼付きを促進させることになり、溶湯の急冷が抑制されるため凝固が遅延し湯回りがよくなり、ばりの発生や溶損など金型破損を引起す要因になることから、金型表面への焼付きは実操業において未だ大きな課題となっている。更に焼付きが進行すると鋳物の肌荒れが深刻になり鋳物側に欠肉が発生するため、定期的にアルカリ溶液或いは酸による金型洗浄が行われるが、これらの溶剤による金型洗浄は金型自体に損傷を与え、金型寿命を短くする要因にもなっている。

本研究では、亜鉛ダイカストの焼付きによって亜鉛付着を引き起こす因子を明らかにし、従来の金型に適用されている窒化処理の代替技術として、硬質保護膜としてアモルファス炭素膜（a-C 膜）を開発する。窒化処理金型と a-C 膜を成膜した金型の特性について比較し、a-C 膜が亜鉛付着を抑制するメカニズムについて探索した。

第 1 章では、非鉄金属におけるダイカストの課題を挙げるとともに、亜鉛ダ

イカストの現状の課題を明らかにした。

第 2 章では、亜鉛合金ダイカストにおける焼付きの原因と進展メカニズムを明らかにするため、従来技術である窒化型を用いてダイカスト試験を行い、亜鉛付着の物理的及び化学的原因について、比較的低温の環境下での界面反応物の生成に着目し、亜鉛付着箇所の全域に Al, Zn, Fe からなる薄膜酸化層を透過型電子顕微鏡 (TEM) にて確認した。更に、金型内の溶湯の湯流れ解析を行い金型表面温度が上昇する箇所を予測し、ダイカスト工程で発生する二重乗り (急冷凝固によって生成したせん断剥離層) の発生箇所と亜鉛付着箇所の相関性を確認した。走査型電子顕微鏡 (SEM) による鋳物の断面観察の結果、金型低温部では二重乗りが発生していることから、亜鉛付着を抑制する対策として、亜鉛合金から金型材料への Al の拡散を抑止し界面の酸化層の生成を防ぐとともに、急冷凝固箇所を防ぐことが有効であると考えられた。

第 3 章では、亜鉛付着を抑制するための硬質保護膜として a-C 膜を開発し、窒化型と a-C 膜型の特性を比較した。a-C 膜は低摩擦係数、高硬度、化学的安定性といった潤滑性材料として優れた特性、更に酸素や窒素などのガスバリア性を持つ。窒化型と a-C 膜型について、二次イオン質量分析法 (SIMS) による拡散元素の定量評価を行い、a-C 膜の耐酸化性を確認した。界面反応層の観察及び反応生成物について TEM による構造解析を行い、a-C 膜では亜鉛酸化物が付着するもののそれらの密着力が弱い為定期的に自浄作用が働き、一定量以上の亜鉛付着は観測されないという亜鉛付着抑制メカニズムを解明した。

第 4 章では、a-C 膜の亜鉛付着抑制効果を持続する要因として金型断熱効果に着目し探索した。調査結果から、窒化型に比べて a-C 膜型は金型温度が低く、その原因として a-C 膜上に形成される亜鉛酸化物は密着力が弱く自然剥離によって自浄する際に、亜鉛酸化物中に空洞が形成され断熱効果を助長していることが示唆された。a-C 膜型では急冷凝固が抑制されているため、二重乗りが形成されないことが実証された。

第 5 章では、窒化型と a-C 膜型を用いて実操業上の生産効率を調査するため、金型の耐久性、鋳物品質、最終製品としての不良率を比較した。更に亜鉛付着を抑制したことに起因する金型洗浄回数の低減効果について、a-C 膜型金型耐久性の視点も交えて考察した。亜鉛付着及び抑制メカニズムを模式図にて整理し、a-C 膜は従来技術である窒化型と比較し、金型寿命、鋳物品質、ダイカストマシ

ンの生産効率の観点に優れている技術であることを実証した。

第 6 章では、本論文の結論として、第 6 章までの研究成果を総括する。

## 審査結果要旨：

7000 系アルミニウム合金と呼ばれる Al-Zn-Mg 合金は、熱処理型アルミニウム合金であり、自動車、航空機など高強度が求められる構造部材として利用されている。熱処理過程では、時効析出と呼ばれる現象が材料の機械的性質に強く影響し、アルミニウム合金中の溶質元素で構成される金属間化合物、いわゆる時効析出物が、G.P.ゾーン→中間相  $\eta'$ →平衡相  $\eta$  という順に相変態して、結晶構造と化学量論組成を変化させることで、材料の機械的性質を支配する。ところが、G.P.ゾーン、中間相、平衡相については、その結晶構造についていくつもの報告例があり、一概にどの析出相が度の時効条件で現れているのか、分類が困難な状況にある。さらに、湿潤環境や海洋領域では腐食、とくに水素が起因すると考えられる、いわゆる水素脆化が大きな問題となっており、その原因が時効析出物や結晶粒界にあるとされている。

本研究では、水素の有無が Al-Zn-Mg 合金中の時効析出物に与える影響について、水中で試料を放電加工することで水素チャージし、時効析出物を透過型電子顕微鏡(TEM)法を用いて正確に分類し、時効析出に対する水素の影響について詳細に調査した結果より、水素の存在するサイトと、水素が時効析出に与えるナノレベルでの影響について提案した。

第1章では、本系合金の研究動向について、前述の内容について詳しく総括している。

第2章では、本研究に使用した合金、水素チャージの方法、TEM 試料の作製方法など、実験方法について詳細に記述している。

第3章では、水素と G.P.ゾーンの関係について得られた結果について述べている。水素は G.P.ゾーンとくに G.P.II ゾーンの生成を促進しており、ゾーン中にトラップされていると推察した。

第4章では、 $\eta'$ 相と水素の関係について調べている。ここでは高分解能 TEM(HRTEM)法と高角環状暗視野-走査 TEM(HAADF-STEM)法を用いた詳細な解析を行っている。 $\eta'$ 相は平衡相である  $\eta_2$  相との区別が困難であるが、上記手法を用いることで正確に区別することを可能にした。そして板状の  $\eta'$ 相とアルミニウム母相界面となる板の端面に転位の存在を見出し、ここが水素のトラップサイトとなり得ることを指摘した。

第5章では、 $\eta$  相について詳細に調査した。これまで報告されていた 12 種類の結晶方位関係に加えて、新しい方位関係を持つ  $\eta$  相を複数の Al 母相の方位からの観察結果に基づいて発見している。さらに  $\eta$  相は  $\text{MgZn}_2$  と言われていることから、同じ金属間化合物を生成するとされる Mg-Zn 合金中の  $\beta \text{MgZn}_2$  相を観察し、両者の相違点を明確にした。本研究では主として  $\eta_1$  相と  $\eta_2$  相が存在していることと、これらの相と Al 母相界面に水素がトラップされていることを提案した。

第6章では、本研究で得られた結果を総括している。